

# ESPECTROSCOPIA DE SOLUCIONES

por HÉCTOR ISNARDI  
Instituto de Física - La Plata

(Recibido el 12/12/1949)

**SUMMARY:** The spectra of aqueous solutions have been studied, exciting the spectra by an arc and using the experimental arrangements in fig. 3 and 4.

A table is given of the values of sensibility which have been obtained with a Zeiss spectrograph of three glass prisms with a camera of 84 cm focal distance. In all cases the arc has been generated by a transformer of 12,000 V the secondary circuit being directly connected to the electrodes. The current flowing in the arc is 3 A and the potential difference measured between the electrodes is approximately 600 V.

For a solution of 2 mg of LiCl in 1 l of water the "spectral consumption" has been determined and has been found to be less than  $10^{-6}$  mg.

## § 1. GENERALIDADES

Los métodos y dispositivos experimentales usados en el estudio espectral de soluciones son poderosos auxiliares para la determinación de elementos contenidos en pequeña cantidad en muestras sólidas, previamente transformadas en soluciones por vía química.

En una muestra líquida es fácil modificar su concentración o separar por precipitación los elementos que no se tengan interés en determinar, lo que acarrea la doble ventaja de reforzar en general las líneas de los elementos no precipitados y de simplificar los espectrogramas, por eliminarse todas o la mayor parte de las líneas de los precipitados.

En cada caso particular y según el elemento que quiera determinarse, convendrá estudiar la muestra por los métodos especiales para sólidos o líquidos.

De acuerdo con los valores de la sensibilidad para los distintos elementos por nosotros estudiados, puede asegurarse que su determinación cualitativa deberá ser realizada al estado de solución, siempre que se disponga de suficiente cantidad inicial de muestra sólida.

§ 2. LOS DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES USADOS

En el año 1884 excitando con chispa, electrodos de grafito humedecidos con soluciones, verificó *Hartley* la presencia de metales disueltos.

Muchos años después en 1907, *Pollok*, continúa las experiencias de *Hartley* reemplazando, con el propósito de evitar la crepitación del líquido, los electrodos de grafito por electrodos de oro.

El mismo año *De Gramunt*, para evitar las líneas espectrales de los electrodos metálicos, analiza soluciones haciendo saltar la chispa entre dos gotas de líquido que afloran en los extremos de tubos de cuarzo, estando sumergido cada uno de ellos en vasos que contienen la solución.

*Twyman* y *Hitchen* en el año 1931 utilizan el tubo de *Hartley* modificado por *Pollik* y *Leonard* y con él constatan al estudiar cuantitativamente soluciones de *Co*, *Ni* y *Cr*, que las incrustaciones en la parte superior de los electrodos de grafito y la descomposición de las soluciones, dan una falsa idea de su concentración.

En el año 1935 *Duffendak*, *Wley* y *Owens* y un año después *Thompson* y *Duffendak*, introducen modificaciones fundamentales en el tubo inicial de chispa de *Hartley*.

Un modelo usado por *Twyman* y construido por *Hilger* es el que ilustra la figura 1.

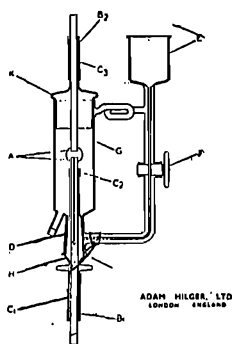


Fig. 1

Los electrodos son de grafito de 5 mm. de diámetro, la

solución está contenida en el recipiente *E* de diámetro grande para que varíe poco la velocidad de escurrimiento del líquido mientras dura la experiencia, la solución llega a la parte superior del electrodo inferior, por un agujero central y la descarga de la chispa se produce entre este y el electrodo superior colocado frente a él.

*Loewe* en el año 1928, excitando con chispa, analizó soluciones colocando pequeñas gotas de líquido en una cavidad hecha en el electrodo inferior. Otros investigadores han estudiado espectralmente soluciones excitando con chispa o arco, electrodos de carbón o grafito, previamente sumergidos en caliente varias veces en el líquido o evaporando a sequedad la muestra y estudiando su residuo.

*W. Gerlach* al ocuparse del estudio espectral de humores y soluciones ha construido dos modelos de electrodos con ese fin.

El primero es un tubo de vidrio de forma acodada que se carga por uno de sus extremos que termina en forma de embudo y cuya punta opuesta, es coronada por una pequeña esfera de vidrio abierta en su parte superior con una escotadura circular de 4 mm. de diámetro. Un conductor de platino que termina en una esferita del mismo metal, llega por el interior del tubo al ensanchamiento superior de manera que sobre él quede una pequeña capa líquida.

El electrodo superior se coloca frente a la superficie libre del líquido y ha sido construido en Cadmio terminando su extremo en forma cónica.

Con una adecuada regulación de la chispa esta salta a través del líquido sin hacerlo crepitar y se obtienen las líneas de los elementos disueltos muy intensas con respecto a las propias del Cadmio.

El segundo de los modelos construidos por *Gerlach* es un trozo de hierro cilíndrico de 5 cm. de diámetro y 5 cm. de altura sostenido por un soporte, que simultáneamente sirve de conductor y todo colocado dentro de un embudo de vidrio que se llena con hielo.

En la parte superior del electrodo de hierro, una profunda cavidad permite colocar un recipiente de platino donde se deposita la muestra líquida que se desea analizar.

El electrodo superior es metálico, grueso y corto y se coloca un poco descentrado frente al menisco del líquido para que

la lente condensadora recoja toda la luz del arco de llama.

Con este electrodo su autor registró, analizando orina, la línea 2537 A° última del mercurio, en una solución de  $10^{-4}$  % de concentración, exponiendo tres minutos y utilizando el espectrógrafo grande Steinheil con óptica de cuarzo.

*Lundengardh*, ha construido un dispositivo, modificando modelos anteriores, especialmente diseñado para el estudio espectral de alcalinos y alcalinotérreos en solución. La figura 2 es un corte de este aparato.

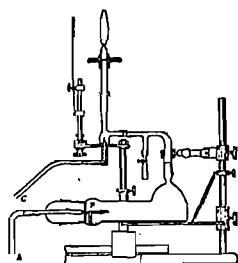


Fig. 2

La solución llega pulverizada al extremo de un mechero de vidrio con boquilla de cuarzo, donde arde la llama de gas acetiéno. Con este aparato su autor ha realizado interesantes trabajos espectrales, especialmente en el dominio de la química agrícola.

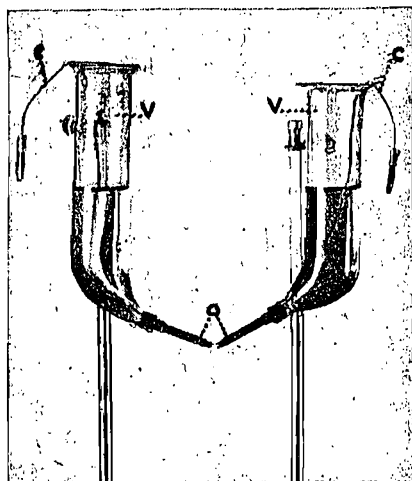


Fig. 3

Las figuras 3 y 4 son reproducciones fotográficas de los modelos de electrodos contruídos por nosotros, para el estudio espectral de soluciones.

En el primero de estos modelos (figura 3), de construcción muy sencilla, el derrame de líquido varía continuamente, mientras que en el segundo (figura 4) el derrame es uniforme y por esa causa el foco luminoso que produce el arco de llama es sumamente constante.

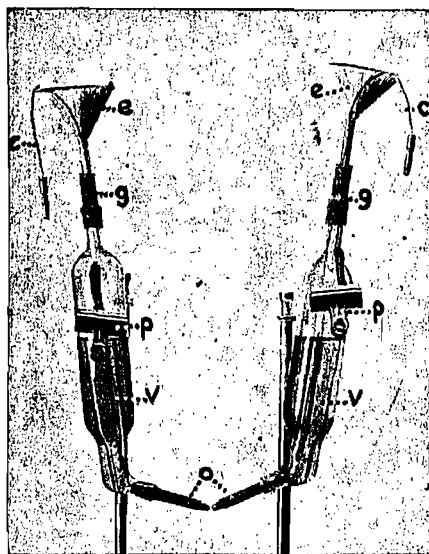


Fig. 4

En los dos modelos los recipientes *v* son tubos de vidrio pyrex de unos 3 cm. de diámetro y 15 cm. de longitud, que terminan en su parte inferior en conos esmerilados a los que se ajustan los electrodos *o*.

En el modelo de derrame constante, los embudos de carga *e* se fijan a las pipas por dos tubos de goma *g* y su largo cuello, por donde salen los conductores *c* al exterior, permite regular la velocidad de salida de la solución; la pinzas *p* ajustan dos tubitos de goma enchufados en salidas laterales de las pipas, que abiertas permiten cargarlas, un tubo de vidrio soldado normalmente al eje del vaso *v* sirve para fijar sólidamente el conjunto al brazo *p* del soporte (figura 6).

La figura 5 es un corte longitudinal de los terminales metálicos *o*. El porta electrodos *B* termina en cono para poderlo ajustar al vaso *v*. El electrodo *A* es de 5 mm. de diámetro y 60 mm. de longitud, y ha sido rebajado y roscado con paso fino para poderlo fijar al soporte *B* de manera, que el líquido que se desliza por el espacio *E* moje el extremo del electrodo y caiga gota a gota. Al tornillo *R* se le ha limado una superficie plana que permite el paso del líquido.



Fig. 5

metro y 60 mm. de longitud, y ha sido rebajado y roscado con paso fino para poderlo fijar al soporte *B* de manera, que el líquido que se desliza por el espacio *E* moje el extremo del electrodo y caiga gota a gota. Al tornillo *R* se le ha limado una superficie plana que permite el paso del líquido.

El espacio *E* es de más o menos 0,5 mm., pero su tamaño no tiene mayor importancia, pues se puede regular la velocidad de salida del líquido levantando o bajando el embudo *e*. La tuerca *T* fija sólidamente el conjunto y es indispensable cuando se quiere mantener constante la distancia entre los electrodos, ya que los continuos levados con soluciones ácidas, desgastan al tornillo *R* y al paso de rosca del porta electro *B*.

Puede también utilizarse, cuando no interese la variación de la distancia entre los electrodos, un modelo más simple. En este modelo el electrodo *A* es cilíndrico y se desliza por el interior de la camisa *B* siendo retenido en posición por el conductor *c*, doblado sobre el borde de las pipas o del embudo.

Cuando se utilice el modelo de la figura 3 debe ajustarse con más cuidado la separación *E* o regular la caída del líquido con un poco de lana de vidrio colocada en la parte inferior del vaso *v*.

La velocidad de caída de la solución debe ser tal que el arco funcione muy regularmente lo que evita por completo que el líquido crepite y que se pierda una parte de él por ese motivo.

En estas condiciones el foco luminoso es de pequeño volumen, cuando se regula convenientemente la distancia entre las puntas de los electrodos. Esta distancia puede variar entre 0,5 y 2 mm., según la tensión que se use para producir el arco de llama y la intensidad que circule.

Bien regulado el dispositivo, puede funcionar continuamen-

te cualquier tiempo, salvo los pequeños intervalos necesarios para recargar las pipas.

El número de gotas que cae por minuto por cada electrodo varía entre 80 y 120 y el volumen total de solución que se derrama por hora es aproximadamente un litro.

### § 3. ELECTRODOS UTILIZADOS

Los electrodos empleados fueron de *Fe*, *Ag*, *Pt*, *Cu* o *Ni*, según conviniera, por la longitud de onda, de las líneas últimas de los elementos disueltos.

Los electrodos de hierro se utilizaron para obtener las placas patrones y de los otros citados, los más utilizados fueron los de cobre por ser fácil conseguir cobre relativamente puro, y tener este elemento un espectro poco complicado.

En algunos casos especiales hemos utilizado electrodos de carbón o grafito con porta electrodos *B* de platino.

Los electrodos de carbón o grafito, tienen el inconveniente de dar un fuerte espectro de fondo y, además de desgastarse mucho en el arco de llama, y sus impurezas son un inconveniente muchas veces insalvable.

Los espectros propios de los electrodos los hemos obtenido, en todos los casos, excitando con arco de llama y haciendo circular por las pipas agua tridestilada y estos espectros de fondo se utilizaron como espectro de comparación.

En la figura 6 se reproduce la copia fotográfica del soporte de electrodos diseñado para ajustar fácilmente el arco de llama. Sobre la cremallera *C*, está sólidamente fija la chapa metálica *m*, a la que se ha fresado paralelamente a su borde anterior una ranura por donde pueden correr las piezas *d*, que llevan soldados los soportes tubulares *b*, que pueden ser ajustados a la chapa *m* con tornillo de mariposa.

La distancia entre electrodos se hace moviendo las piezas *d* y luego el ajuste final con el tornillo de paso fino *o*.

Los brazos *p* tienen en su extremo un collarín elástico donde se fijan los tubos normalmente soldados a los cuerpos de las pipas, lo que permite inclinar los electrodos metálicos para que la solución moje sus extremos.

Para poder regular la altura de los electrodos y disponerlos

en un mismo plano los brazos *p* corren y giran en los soportes tubulares *b*.

El tornillo *t*, que actúa sobre el piñón de la cremallera, ajusta finamente en altura el arco de llama y los otros tornillos centran la imagen haciendo girar sobre su eje todo el soporte.

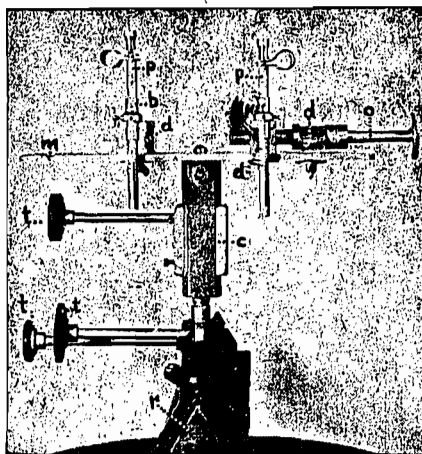


Fig. 6

#### § 4. LAS SOLUCIONES

Las soluciones fueron preparadas casi siempre con elementos al estado de cloruros disueltos en agua tridestilada y los aparatos destiladores para obtenerla se construyen totalmente de vidrio pyrex, a los que se sometió previamente a continuados lavados con soluciones ácidas.

Los reactivos químicos utilizados para preparar las soluciones fueron estudiados por vía espectral antes de ser utilizados.

Para preparar las soluciones de muestras animales o vegetales, hemos destruido previamente, la materia orgánica ya sea utilizando el método químico o reduciendo la muestra inicial a cenizas.

En el primer caso se trata la muestra con ácido nítrico y perclórico, se la evapora a sequedad y el residuo se disuelve en agua.



En el segundo caso se reduce la muestra a carbón y se tratan las cenizas con solución de  $HCl$ , se evapora a sequedad y se disuelve en agua.

Cuando se utilice el método químico debe procederse con mucha cautela por el riesgo que significa el empleo del ácido perclórico.

#### § 5. LOS ESPECTROGRAMAS Y LOS METODOS DE EXCITACION

Todos los espectrogramas que se publican han sido logrados con el espectrógrafo de Zeiss de tres prismas de vidrio y cámara de 84 cm. de distancia focal.

El método de excitación para muestras líquidas fué siempre el de arco de llama y cuando se estudiaron muestras orgánicas reducidas a cenizas, se utilizó el arco cortado de corriente continua.

El arco de llama lo obtuvimos conectando directamente los terminales del secundario del transformador a los electrodos, por cuyo motivo al producirse este, la tensión cae enormemente. Así, por ejemplo, para una distancia entre electrodos de más o menos 1,5 mm. con tensión en el secundario del transformador de 1200 V la tensión medida entre electrodos es aproximadamente 600 V.

Los dos transformadores utilizados fueron donados por la Compañía CADE al Instituto de Física. El primero es de 1,5 KVA con tensión de entrada 220 V y tensión en el circuito secundario de 4000 V. El otro transformador es 20 KVA para la misma tensión de entrada y ha sido construido con bobinas secundarias múltiples, de manera que según cómo se las conecte, puede dar por etapas iguales de 1500 V tensiones entre esta y 12000 V.

En el primario una resistencia conectada en serie permite regular la intensidad. Para el transformador de gran potencia ésta fué construida con alambres Kanthal, con 10 puntos de contacto y trabaja sumergida directamente en un recipiente de hierro por donde circula continuamente agua.

En adelante, para definir las características del arco de llama, daremos la tensión aproximada en el secundario del transformador en circuito abierto y la intensidad que circula por los electrodos funcionando el arco de llama.

Las placas utilizadas fueron generalmente las que se emplean para uso fotográfico común tipo H.P.3, fabricadas por Ilford, para la zona infrarroja hemos recurrido a placas especiales de Eastman Kodak.

Los negativos logrados, en todos los casos, son sumamente nítidos lo que no puede ser apreciado en las reproducciones que se publican.

En la figura 7 el espectrograma superior corresponde a una solución en agua de concentración 1 gramo por litro de cenizas de sangre humana; arco de llama 12000 Volts;  $I=3$  Amp.  $T=5$  m; placa *IL*. de Eastman Kodak, electrodos de cobre.

El espectrograma inferior se registró utilizando arco cortado de corriente continua con una intensidad de 8 Amp. y utilizando 10 miligramos de la misma ceniza de sangre exponiendo hasta su consumo total, en un electrodo tubular fabricado con el mismo cobre que el empleado en el arco de llama.

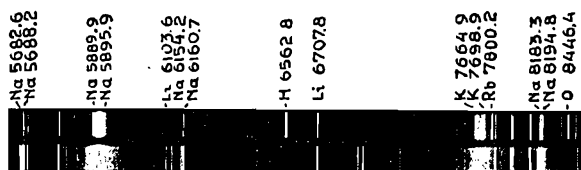


Fig. 7

En los dos espectrogramas aparecen nítidamente las líneas últimas de *Na*, *Li*, *K* y *Rb* y otras de menor intensidad de *Ca* y *Fe*.

Si comparamos los espectrogramas obtenidos con los dos métodos de excitación se puede observar que algunas líneas, que pueden ser reforzadas ampliamente aumentando la concentración de la solución, son menos intensas en el arco de llama pero que este no tiene el inconveniente del espectro de fondo en la zona infrarroja que no puede ser evitado en el espectrograma de arco cortado.

Por otra parte, conviene destacar que para obtener el espectrograma con arco cortado se gastaron totalmente los 10 miligramos de cenizas, que es la quinta parte de la cantidad contenida en los 50 centímetros cúbicos de solución que se utilizaron en el arco de llama y que con este volumen se pueden ob-

tener un número grande de registros sin variar sensiblemente la intensidad de las líneas, completando después de cada experiencia su volumen al inicial, para no variar la concentración de la muestra, por ser muy pequeño, como veremos luego, el consumo espectral.

La figura 8 es el espectrograma obtenido utilizando terminales de *Fe* puro de Hilger, circulando por ellos agua tri-distilada. Arco de llama 12000 V;  $I=1,6$  A;  $T=10$  s. Placa H.P.3.

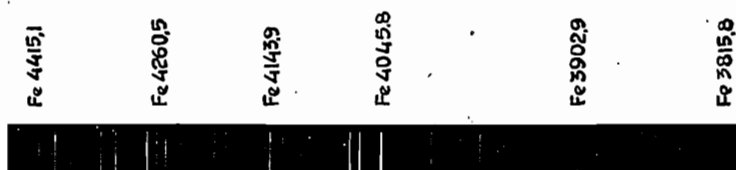


Fig. 8

En esta placa que hemos utilizado como patrón, el número de líneas nítidas y perfectamente medibles pasa de 200 y el negativo no tiene espectro de fondo.

La figura 9 es la reproducción de un espectrograma obtenido con una solución de cloruro de *Sr* y concentración 0,1 gramo por litro. Arco de llama 4000 V;  $I=1,6$  A;  $T=3$  m, placa H.P.3. Electrodo de *Pt*. Aparecen nítidamente como impurezas *Ba*, *Rb*, *Mg* y *Fe*.

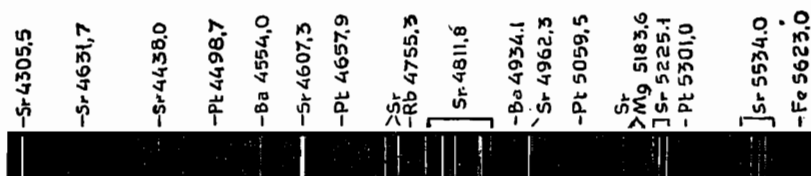


Fig. 9

De estos elementos no figura *Rb* como impureza en la tabla de análisis de la droga. Como la línea registrada fué la 4755 Å que es muy débil, para comprobar si realmente existía este elemento como impureza estudiamos la misma solución en la zona infrarroja donde están las líneas últimas de *Rb* y



La figura 12 corresponde a 4 espectrogramas de solución con cloruros de *Ba*, *Sr* y *Tl*. Arco de llama 12000 V;  $I=3\text{ A}$ ;  $T=5\text{ m}$ . Placa H.P.3. Electrodo de cobre.

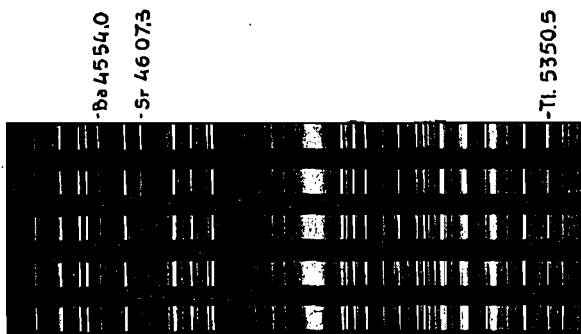


Fig. 12

La concentración para los tres elementos es la misma: 0,001; 0,01; 0,1 y 1 miligramos por litro. Con estas soluciones se han obtenido, exponiendo primero la solución de menor concentración y sucesivamente las otras, los cuatro registros espectrográficos superiores. El último de los espectrogramas corresponde al agua tridestilada que se utilizó para hacer la solución y su registro hecho en las mismas condiciones que los otros, certifica en esta la ausencia de los tres elementos estudiados.

La figura 13 es la reproducción de los espectrogramas de las mismas soluciones obtenidos en dos trozos de la misma placa virgen, tipo *IN* de Eastman Kodak para zona infrarroja.

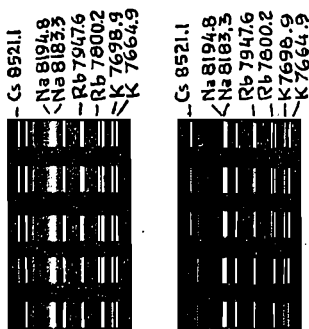


Fig. 13

Para las dos placas la solución es de cloruro de Cs y Rb disueltos en agua tridestilada de concentraciones 4, 3, 2, 1 y 0,1 miligramos por litro. Con estas cinco soluciones se han obtenido los cinco registros que fueron hechos comenzando por la solución de menor concentración para no tener que lavar los electrodos metálicos entre una y otra exposición.

En todos los espectrogramas se expuso el mismo tiempo 3m; en todos se excitó con arco de llama con dos transformadores de la misma tensión en el secundario para circuito abierto, pero de distinta potencia; uno de ellos de 2 KVA y el otro de 15 KVA.

El resultado, que por cierto tiene solamente valor cualitativo, es que la sensibilidad usando el transformador de pequeña potencia, es 10 veces menor que la sensibilidad usando el transformador de gran potencia.

El cuadro siguiente da los valores de la sensibilidad para los elementos estudiados por nosotros disueltos en agua tridestilada, utilizando el espectrógrafo Zeiss de tres prismas de vidrio, excitando con arco de llama de 12000 V y siendo 3 A la intensidad.

<i>Elemento</i>	<i>En Å° registrada</i>	<i>Tiempo t en minutos</i>	<i>Sensibilidad</i>
Ba	4554.0	5	10 <sup>-6</sup>
Ca	3933.7	3	10 <sup>-11</sup>
Cr	4254.4	8	10 <sup>-8</sup>
Cs	8521.1	10	10 <sup>-8</sup>
K	7664.9	10	10 <sup>-10</sup>
Li	6707.8	10	10 <sup>-11</sup>
Mn	4030.7	8	10 <sup>-8</sup>
Rb	7800.2	10	10 <sup>-8</sup>
Sr	4607.3	5	10 <sup>-6</sup>
Tl	5350.5	5	10 <sup>-8</sup>
V.	4379.2	8	10 <sup>-7</sup>

#### § 6. CONSUMO ESPECTRAL

Definimos como consumo espectral, la cantidad de elemento que estando en una muestra dada con cierta concentración, se pierde para obtener el registro fotográfico de su línea úl-

tima, utilizando cierta placa con un espectrógrafo dado y con determinados métodos de excitación.

En nuestro caso para *Li* disuelto en agua con una concentración de 2 miligramos por litro el consumo espectral sería: la cantidad de *Li* que se pierde para obtener el registro fotográfico de la línea 6707 A° utilizando placa H.P.3 en el espectrógrafo Zeiss de tres prismas iluminado con arco de llama generado por un transformador de 20 KVA, siendo la tensión en circuito abierto de 12000 V, la tensión medida entre punto de los electros 600 V, la intensidad de 3 A y utilizando electrodos de cobre.

Hemos realizado la experiencia en las condiciones dadas como ejemplo.

Por dos agujeros diametrales hechos en un balón de vidrio pyrex de 8 cm. de diámetro penetran los electrodos de cobre, entre los que se produce el arco de llama. Los vapores desprendidos escapan por un tubo soldado en la parte superior del balón y se condensa en un recipiente enfriado con mezcla frigorífica; el agua de derrame se recoge por una salida inferior después de enfriarse con hielo.

El volumen inicial de solución utilizado fué de 250 cm<sup>3</sup> y el arco de llama funcionó sin interrumpirse 90 m., tiempo en el que se pudieron haber obtenido 2700 registros fotográficos de la línea 6707 A°.

Al terminar la experiencia se recogieron 75 cm<sup>3</sup> de vapor condensado, 165 cm<sup>3</sup> de solución residual y se perdieron 10 cm<sup>3</sup> por fuga de vapores y otras pequeñas pérdidas.

Estudiado el vapor condensado puede asegurarse, que la cantidad de *Li* arrastrada por el vapor es muy pequeña, que en la solución de derrame completando su volumen al inicial, varía muy poco la concentración en *Li* con respecto a la solución virgen y que el consumo espectral expresado en miligramos es inferior a 10<sup>-6</sup>.

#### B I B L I O G R A F I A

HARTLEY W. N. - 1882. F. Chem. Soc. 41 y 90.

— — 1884. Phil. Trans. 175,50.

POLLOK J. H. - 1907. Sci. Prac. Roy. - Dublin Soc. 11, 184-216.

POLLOK J. H. - LEONARD A. - 1907. Sci. Prac. Roy Soc. 11, 217-236. - 1907.

- DE GRAMONT A. - 1907. *Compte Rendu* 144, 1101-1104 y 145, v170-1173.
- B. A. LOMAQUIN. - "Neue Vorrichtung zur Erzeugung des Funkenspektrums von Lösungen" *Zeitschrift für Physik*, 40, 548, 1926.
- LOEWE F. - *Optische Messungen des Chemikers und Mediziners*. Dresden y Leipzig. 1939 (tercera edición).
- FR. GROMANN. - "Ein Beitrag zur quantitativen Spektralanalyse von Lösungen". *ZS. anorg. u. allg. Chemie*, 180, 257-274. 1929.
- H. LUNDEGARDE. - "Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, 1 Jena: G. Fischer. 1929.
- H. LUCAS. - "Zur quantitativen Spektralanalyse von Alkalien" *Physikalische Zeitschrift*. 31, 803-805. 1930.
- F. TWYMAN and C. S. HITCHEN. - "Stimulation of Metals in Solutions by Means of their Arc Spectra". *Proc. Roy. Soc. A* 133, 72-92. 1931.
- W. GERLACH. - *Die Chemische Emissionsspektralanalyse*. Leipzig. Tomo I. en colaboración con E. SCHEWITZER. Año 1930, y tomo II. en colaboración con We. GERLACH. Año 1933.
- O. S. DUFFENDACK, F. H. WILEY and J. S. OWENS. - "Quantitative Analysis of Solutions by Spectrographic Means". *Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit.* 7. 410-413. 1935.
- O. S. DUFFENDACK and K. B. THOMSON. - "Developments in the Quantitative Analysis of Solutions by Spectroscopic Means". *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*. 36, 310. Año 1936.
- W. D. TRADWELL and R. WALTI. - "Helv. Chim. Acta, 23, 1446-56, 1940. "Zur Kenntnis der quantitativen Funkenspektrographie von Lösungen".
- LIVIO LIGABUE. - "Elektrische Bogenentladung mit einer Flüssigkeitselektrode in der Umgebung des Sättigungsdampfes. *Atti. Soc. Naturalisti Matematici Modena*, 72 (6,20) 197-99. 1941.
- F. TWYMAN, F. R. S. - *The spectrochemical analysis of metal and Alloys*. Chemical Publishing Co Inc. - Brooklyn. N. Y. 1941.

---

NOTA DE LA DIRECCION

El trabajo, destinado a este número, de A. González Domínguez, «Sobre algunos puntos de la teoría matemática de los circuitos lineales», no ha podido ser incluido, en virtud de haber llegado los originales cuando el número ya estaba preparado. Este trabajo se publicará en próximas entregas de la Revista.